



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월01일
(11) 등록번호 10-2438607
(24) 등록일자 2022년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/02 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/15 (2006.01) C08L 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08L 67/02 (2013.01)
C08G 63/672 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0143269
(22) 출원일자 2019년11월11일
심사청구일자 2020년11월02일
(65) 공개번호 10-2021-0057244
(43) 공개일자 2021년05월21일
(56) 선행기술조사문헌
CN109134834 A*
Arindam Chakrabarty 외 1인, Recent Advances in Nanocellulose Composites with Polymers: A Guide for Choosing Partners and How to Incorporate Them, Polymers 2018, 10, 517, pp. 1-47*
Seul-A Park 외 8인, Preparation of synergistically reinforced transparent bio-polycarbonate nanocomposites with highly dispersed cellulose nanocrystals, Green Chem., 2019, 21, pp. 5212-5221*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 삼양사
서울특별시 종로구 종로33길 31 (연지동)

(72) 발명자
이민선
대전광역시 유성구 배울2로 61 1001-1302 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)
류훈
대전광역시 서구 둔산남로 30, 108동 504호 (둔산동, 녹원아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 **무수당 알코올의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품**

(57) 요약

본 발명은 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 공중합되어 있는 폴리에스테르 수지인 매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지에 분산되어 있는 나노 재료를 포함하는 폴리에스테르 복합체로서, 그 제조시 나노 재료(분산질)를 수분산액 상태로 무수당 알코올(분산매)에 도입하여 얻어진 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 디올 성분으로 사용함으로써, 기존의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체보다 현저히 향상된 기계적 물성(예를 들면, 인장 강도, 인장 모듈러스 및 신율 등)를 나타내고, 나노 재료가 복합체 내에 균일하게 분산되어 있어 균일한 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08J 3/20 (2013.01)
C08K 3/041 (2017.05)
C08K 3/046 (2017.05)
C08K 5/15 (2013.01)
C08K 7/02 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
C08G 2230/00 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)
C08L 2201/06 (2013.01)

(72) 발명자

장윤주

대전광역시 유성구 배울2로 61 10단지아파트 1001
동 301호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

김미란

대전광역시 유성구 문지로 300 107동 504호 (문지
동, 효성해링턴플레이스)

권영도

대전광역시 유성구 배울2로 42, 514동 1102호 (관
평동, 대덕테크노밸리5단지아파트)

송광석

전라북도 전주시 덕진구 무삼지로 40 201동 1303호
(인후동1가, 부영2차아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

생분해성 폴리에스테르 복합체로서,

매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지에 분산되어 있는 나노 재료를 포함하며,

여기서 상기 매트릭스 수지는, 상기 나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분의 중합 반응 생성물인 폴리에스테르 수지이고,

상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 상기 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것이며,

복합체가 3 MPa 이하의 인장 강도 표준 편차를 나타내는,

생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노 재료가 나노 셀룰로오스, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브, 철, 알루미늄, 크롬, 니켈, 코발트, 아연, 텅스텐, 인듐, 주석, 팔라듐, 지르코늄, 티탄, 구리, 은, 금, 백금, 카올린, 클레이, 탈크, 마이카, 실리카, 벤토나이트, 돌로마이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 석면, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화철, 규산알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 삼산화안티몬, 산화인듐, 산화인듐주석, 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 티탄산바륨, 규조토, 카본블랙, 암면, 그래핀, 그래파이트, 그래핀 옥사이드, 아조계 화합물, 디아조계 화합물, 축합 아조계 화합물, 티오인디고계 화합물, 인단트론계 화합물, 퀴나크린돈계 화합물, 안트라퀴논계 화합물, 벤즈이미다졸론계 화합물, 페릴렌계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 안트라피리딘계 화합물, 디옥사진계 화합물, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지, 나일론 수지, 폴리아미드 수지, 아라미드 수지, 우레탄 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리락트산, 셀룰로오스 아세테이트 섬유, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 키틴, 키토산, 전분, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 나노 재료가 나노 셀룰로오스, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 나노 셀룰로오스가 나노 셀룰로오스 섬유, 나노 셀룰로오스 결정 또는 이들의 혼합물로부터 선택되고, 상기 탄소 나노튜브가 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 나노 재료의 함량이, 복합체의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 10 중량%인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올이 일무수당 알코올, 이무수당 알코올 또는 이들의 혼합물인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체가, 상기 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 투입하여 혼합하고, 무수당 알코올의 용점 이상의 온도에서 수분을 제거하면서 용융시킨 후, 용융된 혼합물을 상

온으로 냉각시킴으로써 얻어진 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이, 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물인, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 디카르복실 성분이 지방족 디카르복실 화합물, 방향족 디카르복실 화합물, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 디올 성분이, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 및 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외에 추가의 디올 성분을 더 포함하는, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 11

제1항에 있어서, 24 MPa를 초과하는 인장 강도를 나타내는, 생분해성 폴리에스테르 복합체.

청구항 12

생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법으로서,

나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분을 중합 반응시키는 단계를 포함하며,

여기서 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것이며,

복합체가 3 MPa 이하의 인장 강도 표준 편차를 나타내는,

생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체가, 상기 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 투입하여 혼합하고, 무수당 알코올의 융점 이상의 온도에서 수분을 제거하면서 용융시킨 후, 용융된 혼합물을 상온으로 냉각시킴으로써 얻어진 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 생분해성 폴리에스테르 복합체를 포함하는 성형품.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜이 공중합되어 있는 폴리에스테르 수지인 매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지에 분산되어 있는 나노 재료를 포함하는 폴리에스테르 복합체로서, 그 제조시 나노 재료(분산질)를 수분산액 상태로 무수당 알코올(분산매)에 도입하여 얻어진 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 디올 성분으로 사용함으로써, 기존의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체보다 현저히 향상된 기계적 물성(예를 들면, 인장 강도(Tensile strength), 인장 모듈러스 및 신율 등)을 나타내고, 나노 재료가 복합체 내에 균일하게 분산되어 있어 균일한 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 나노 셀룰로오스와 같은 나노 재료는 바이오 매스로부터 다양한 방법을 통해 제조할 수 있으며, 최근 폴리우레탄에 첨가하여 기계적 물성을 향상시키는 등의 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 나노 셀룰로오스의 친수성으로 인해 주로 1 중량% 내외로 물을 분산매로 하여 제조되는 제품이 대부분이라 고분자 수지와와의 복합 소재 제조시에 이를 적용하는데 한계가 있다.
- [0003] 또한 나노 셀룰로오스를 물 등에 분산시키지 않고 고체상의 결정 또는 분말(powder) 형태로 직접 사용하게 되면, 나노 셀룰로오스 간에 엉겨 붙는 현상(aggregation)이 발생하게 되어, 이로부터 제조된 고분자 수지 복합 소재의 물성이 저하되고 균일하지 않게 되는 단점이 있다.
- [0004] 따라서, 매트릭스 수지 및 그 내부에 분산된 나노 재료를 포함하는 수지 복합체로서, 나노 재료를 종래 대비 고함량으로 포함하면서도 매트릭스 수지 내부에 나노 재료가 균일하게 분산되어 있어, 기존의 수지 복합체 대비 물성(특히, 인장 강도)이 현저히 향상된 수지 복합체의 개발이 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명의 목적은, 기존의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체보다 현저히 향상된 기계적 물성(예를 들면, 인장 강도, 인장 모듈러스 및 신율 등)을 나타내고, 나노 재료가 복합체에 균일하게 분산되어 있어 균일한 물성을 갖는 생분해성 폴리에스테르 복합체 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 성형품을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기한 기술적 과제를 해결하고자 본 발명은, 매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지에 분산되어 있는 나노 재료를 포함하며, 여기서 상기 매트릭스 수지는, 상기 나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분의 중합 반응 생성물인 폴리에스테르 수지이고, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 상기 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체를 제공한다.
- [0007] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분을 중합 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법이 제공된다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체를 포함하는 성형품이 제공된다.

발명의 효과

- [0009] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체는, 기존의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 대비, 특히 나노 재료(예를 들면, 나노 셀룰로오스 등)를 물 등에 분산시키지 않고 고체상의 결정 또는 분말(powder) 형태로 직접 사용한 수지 복합체 대비, 현저히 향상된 기계적 물성(예를 들면, 인장 강도, 인장 모듈러스 및 신율 등)을 나타내고, 나노 재료가 복합체 내에 균일하게 분산되어 있어 균일한 물성을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0011] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체는 매트릭스 수지 및 상기 매트릭스 수지에 분산되어 있는 나노 재료를 포함한다.
- [0012] 본 발명에 있어서, 상기 “나노 재료”는 서브-미크론, 즉, 1 마이크로 미터 미만(예컨대, 10 내지 900 nm, 또는 10 내지 500 nm)의 크기(길이 또는 입경)를 가지는 유기 또는 무기 재료를 의미한다.
- [0013] 이러한 나노 재료로는, 상기한 나노 재료의 의미를 만족시키는 재료로서, 예컨대, 나노 셀룰로오스, 탄소 나노 섬유, 탄소 나노튜브, 철, 알루미늄, 크롬, 니켈, 코발트, 아연, 텅스텐, 인듐, 주석, 팔라듐, 지르코늄, 티탄,

구리, 은, 금, 백금, 카올린, 클레이, 탈크, 마이카, 실리카, 벤토나이트, 돌로마이트, 규산칼슘, 규산마그네슘, 석면, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산바륨, 황산알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화철, 규산알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 산화티탄, 산화철, 산화아연, 삼산화안티몬, 산화인듐, 산화인듐주석, 탄화규소, 질화규소, 질화붕소, 티탄산바륨, 규조토, 카본블랙, 암면, 그래핀, 그래파이트, 그래핀 옥사이드, 아조계 화합물, 디아조계 화합물, 축합 아조계 화합물, 티오인디고계 화합물, 인단트론계 화합물, 퀴나크린트론계 화합물, 안트라퀴논계 화합물, 벤즈이미다졸론계 화합물, 페틸렌계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 안트라피리딘계 화합물, 디옥사진계 화합물, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리에스테르 수지, 나일론 수지, 폴리아미드 수지, 아라미드 수지, 우레탄 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리락트산, 셀룰로오스 아세테이트 섬유, 헤미셀룰로오스, 리그닌, 키틴, 키토산, 전분, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것이 사용될 수 있다.

- [0014] 일 구체예에서, 상기 나노 재료는 나노 셀룰로오스, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0015] 일 구체예에서, 상기 나노 셀룰로오스는 나노 셀룰로오스 섬유(Nanocellulose fiber), 나노 셀룰로오스 결정(Nanocellulose crystal) 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0016] 일 구체예에서, 상기 탄소 나노튜브는 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0017] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체 내의 상기 나노 재료의 함량은, 복합체의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상 또는 0.45 중량% 이상일 수 있고, 또한 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2.5 중량% 이하 또는 2 중량% 이하일 수 있으며, 예를 들면, 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 0.1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다. 복합체 내의 나노 재료 함량이 상기 수준보다 낮으면 복합체의 인장 강도 등의 기계적 강도의 향상 효과가 미미할 수 있고, 상기 수준보다 높으면 나노 재료를 매트릭스 수지 내에 분산시키는 것이 용이하지 않아, 균일하게 분산시킬 수 없고, 그에 따라 균일한 물성을 가진 고분자 복합체를 수득기 어려울 수 있다.
- [0018] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체에 포함되는 상기 매트릭스 수지는 상기 나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분의 중합 반응 생성물인 폴리에스테르 수지이고, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 상기 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것이다.
- [0019] 무수당 알코올은 천연물 유래의 수소화 당을 탈수 반응시켜 제조할 수 있다. 수소화 당(“당 알코올”이라고도 함)은 당류가 갖는 환원성 말단기에 수소를 부가하여 얻어지는 화합물을 의미하는 것으로, 일반적으로 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (여기서, n은 2 내지 5의 정수)의 화학식을 가지며, 탄소수에 따라 테트리톨, 펜티톨, 헥시톨 및 헵티톨(각각, 탄소수 4, 5, 6 및 7)로 분류된다. 그 중에서 탄소수가 6개인 헥시톨에는 소르비톨, 만니톨, 이디톨, 갈락티톨 등이 포함되며, 소르비톨과 만니톨은 특히 효용성이 큰 물질이다.
- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 무수당 알코올은 일무수당 알코올, 이무수당 알코올 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 이는 수소화 당(예를 들면, 소르비톨, 만니톨, 이디톨 등의 헥시톨)을 탈수 반응시켜 무수당 알코올을 제조하는 과정에서 수득될 수 있다.
- [0021] 상기 일무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 1개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 네 개인 테트라올(tetraol) 형태를 가진다. 본 발명에서 사용 가능한 일무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 일무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-언하이드록시톨, 3,6-언하이드록시톨, 2,5-언하이드록시톨, 1,5-언하이드록시톨, 2,6-언하이드록시톨 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 상기 이무수당 알코올은 수소화 당의 내부로부터 물 분자 2개가 제거되어 형성되는 무수당 알코올로서, 분자 내 하이드록시기가 두 개인 디올(diol) 형태를 가지며, 전분에서 유래하는 헥시톨을 활용하여 제조할 수 있다. 이 무수당 알코올은 재생 가능한 천연자원으로부터 유래한 친환경 물질이라는 점에서 오래 전부터 많은 관심과 함께 그 제조방법에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 이러한 이무수당 알코올 중에서 소르비톨로부터 제조된 이소소르비드가 현재 산업적 응용범위가 가장 넓다. 본 발명에서 사용 가능한 이무수당 알코올의 종류는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 이무수당 헥시톨일 수 있으며, 보다 구체적으로는 1,4-3,6-디언하이드록시톨

일 수 있다. 상기 1,4-3,6-디언하이드로헥시톨은 이소소르비드, 이소만니드, 이소이디드 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있고, 보다 바람직하게는 이소소르비드일 수 있다.

[0023] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는, 상기 나노 재료를 수분산액 상태(예컨대, 나노 재료가 0.1 내지 5 중량% 농도로 물에 분산된 상태)로 무수당 알코올에 투입하고 균일하게 혼합하며, 무수당 알코올의 융점 이상의 온도(예를 들면, 80°C 이상의 온도)에서 진공을 걸어 수분을 제거하면서 용융시킨 후, 용융된 혼합물을 상온으로 냉각시킴으로써 얻어지는 상온 고체 분산체이다.

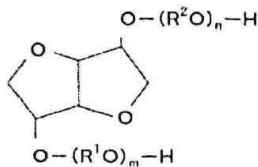
[0024] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 내에 도입되는 상기 나노 재료의 함량은, 고체 분산체의 총 중량을 기준으로, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 0.6 중량% 이상, 0.7 중량% 이상, 0.8 중량% 이상, 0.9 중량% 이상 또는 1 중량% 이상일 수 있고, 또한 15 중량% 이하, 14 중량% 이하, 13 중량% 이하, 12 중량% 이하, 11 중량% 이하 또는 10 중량% 이하일 수 있으며, 예를 들면, 0.2 중량% 내지 15 중량%일 수 있고, 보다 구체적으로는 0.5 중량% 내지 12 중량%일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0025] 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 앞서 설명한 바와 같은 무수당 알코올의 양 말단 또는 일 말단(바람직하게는 양 말단)의 히드록시기와 알킬렌 옥사이드를 반응시켜 얻어지는 부가물이다.

[0026] 일 구체예에서, 상기 알킬렌 옥사이드는 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌 옥사이드일 수 있고, 보다 구체적으로는, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이의 조합일 수 있다.

[0027] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0028] [화학식 1]

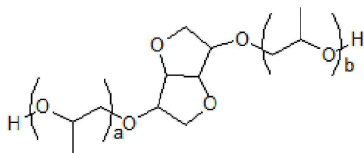


[0029] [0030] 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 8의 선형 또는 탄소수 3 내지 8의 분지형 알킬렌기를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며, 단 m+n은 1 내지 30의 정수를 나타낸다.

[0031] 보다 구체적으로는, 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 에틸렌기, 프로필렌기 또는 이소프로필렌기를 나타내고, 보다 더 구체적으로는, R¹ 및 R²는 서로 동일하며, m 및 n은 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내며, 단 m+n은 2 내지 15의 정수를 나타낸다.

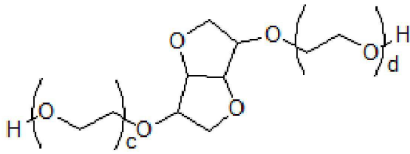
[0032] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올-알킬렌 글리콜로는 하기 이소소르비드-프로필렌 글리콜, 이소소르비드-에틸렌 글리콜 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0033] [이소소르비드-프로필렌 글리콜]



[0034] [0035] 상기 화학식에서, a 및 b는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내며, 단 a+b는 1 내지 30의 정수이고, 보다 구체적으로는, a 및 b는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내며, 단 a+b는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0036] [이소소르비드-에틸렌 글리콜]



[0037]

[0038] 상기 화학식에서, c 및 d는 각각 독립적으로 0 내지 15의 정수를 나타내되, 단 c+d는 1 내지 30의 정수일 수 있으며, 보다 구체적으로는, c 및 d는 각각 독립적으로 1 내지 14의 정수를 나타내되, 단 c+d는 2 내지 15의 정수일 수 있다.

[0039] 본 발명의 폴리에스테르 복합체에 포함되는 상기 매트릭스 수지는 이러한 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분의 중합 반응 생성물인 생분해성 폴리에스테르 수지이다.

[0040] 일 구체예에서, 상기 디카르복실 성분은 지방족 디카르복실 화합물, 방향족 디카르복실 화합물, 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0041] 일 구체예에서, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 탄소수 4 내지 14의 지방족 디카르복실산 또는 이의 에스테르로부터 선택된 것일 수 있다.

[0042] 보다 구체적으로, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 아디프산 또는 이의 에스테르, 사이클로헥산디카르복실산 또는 이의 에스테르, 세바식산 또는 이의 에스테르, 이소테실숙신산 또는 이의 에스테르, 말레산 또는 이의 에스테르, 푸마르산 또는 이의 에스테르, 숙신산 또는 이의 에스테르, 글루타릭산 또는 이의 에스테르, 아젤라산 또는 이의 에스테르, 이타콘산 또는 이의 에스테르, 글루탐산 또는 이의 에스테르, 2,5-푸란디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-2,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 테트라하이드로푸란-3,5-디카르복실산 또는 이의 에스테르, 운데칸이산 또는 이의 에스테르, 도데칸이산 또는 이의 에스테르, 트리데칸이산 또는 이의 에스테르, 테트라데칸이산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다. 상기 지방족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 지방족 디카르복실산의 디에스테르 화합물은, 디메틸 아디페이트, 디에틸 아디페이트, 디메틸 숙시네이트 또는 디에틸 숙시네이트 등일 수 있다.

[0043] 보다 더 구체적으로, 상기 지방족 디카르복실 화합물은 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함할 수 있다.

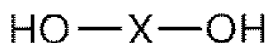
[0044] 일 구체예에서, 상기 방향족 디카르복실 화합물은 탄소수 8 내지 16의 방향족 디카르복실산 또는 이의 에스테르로부터 선택된 것일 수 있다.

[0045] 보다 구체적으로, 상기 방향족 디카르복실 화합물은 프탈산 또는 이의 에스테르, 테레프탈산 또는 이의 에스테르, 이소프탈산 또는 이의 에스테르, 1,5-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산 또는 이의 에스테르, 디펜산 또는 이의 에스테르, p-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, o-페닐렌 디아세트산 또는 이의 에스테르, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은 모노에스테르 화합물, 디에스테르 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 디에스테르 화합물일 수 있다. 예를 들면, 상기 방향족 디카르복실산의 에스테르 화합물은, 디메틸 테레프탈레이트, 디에틸 테레프탈레이트, 디메틸 이소프탈레이트 또는 디에틸 이소프탈레이트 등일 수 있다.

[0046] 일 구체예에서, 상기 디올 성분은, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외에 추가의 디올 성분을 더 포함할 수 있다.

[0047] 일 구체예에서, 상기 추가의 디올 성분은 하기 화학식 2로 표시되는 디올 성분일 수 있다:

[0048] [화학식 2]



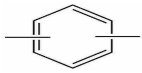
[0049]

[0050] 상기 화학식 2에서, X는 탄소수 6 내지 30의 단핵 또는 다핵의 아릴렌기; 탄소수 1 내지 15의 선형 알킬렌기; 탄소수 3 내지 15의 분지형 알킬렌기; 또는 탄소수 3 내지 15의 환형 알킬렌기를 나타내고, 상기 아릴렌기, 선형 알킬렌기, 분지형 알킬렌기 및 환형 알킬렌기는 각각 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아릴기, 니트로기 또는 카르복실기로 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0051] 일 구체예에서, 상기 화학식 2에서, 상기 할로젠 원자는 F, Cl 또는 Br일 수 있고, 상기 알킬기는 탄소수 1 내지 20의 알킬기(보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 13의 알킬기, 예를 들면 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸)일 수 있으며, 상기 사이클로알킬기는 탄소수 3 내지 10의 사이클로알킬기(보다 구체적으로는 탄소수 3 내지 6의 사이클로알킬기)일 수 있고, 상기 알케닐기는 탄소수 2 내지 20의 알케닐기(보다 구체적으로는 탄소수 2 내지 13의 알케닐기)일 수 있으며, 상기 알콕시기는 탄소수 1 내지 20의 알콕시기(보다 구체적으로는, 탄소수 1 내지 13의 알콕시기, 예를 들면 메톡시, 에톡시, 프로폭시 또는 부톡시)일 수 있고, 상기 아릴기는 탄소수 6 내지 30의 아릴기(보다 구체적으로는 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 예를 들면, 페닐기, 톨릴기, 크실레닐기, 또는 나프틸기)일 수 있다.

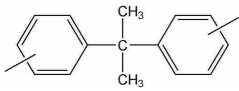
[0052] 일 구체예에서, 상기 화학식 2에서 X는 치환 또는 비치환된 비스페놀(예를 들면, 비스페놀 A, 비스페놀 F 또는 비스페놀 TMC 등), 치환 또는 비치환된 레소시놀, 치환 또는 비치환된 히드로퀴논(예를 들면, 히드로퀴논, 2-니트로 히드로퀴논, 2-설폰일 히드로퀴논 등), 치환 또는 비치환된 비페놀, 치환 또는 비치환된 나프탈렌디올, 또는 치환 또는 비치환된 디페닐페놀로부터 유래될 수 있는 아릴렌기일 수 있고, 예를 들면, 하기 화학식 2a 내지 2h로 나타낼 수 있다.

[0053] [화학식 2a]



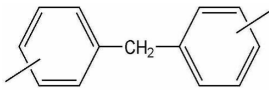
[0054]

[0055] [화학식 2b]



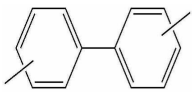
[0056]

[0057] [화학식 2c]



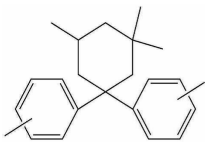
[0058]

[0059] [화학식 2d]



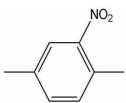
[0060]

[0061] [화학식 2e]



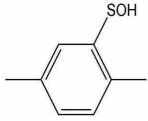
[0062]

[0063] [화학식 2f]



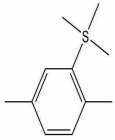
[0064]

[0065] [화학식 2g]



[0066]

[0067] [화학식 2h]

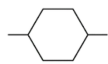


[0068]

[0069] 일 구체예에서, 상기 화학식 2에서 X는 치환 또는 비치환된 에틸렌 글리콜, 치환 또는 비치환된 프로필렌 글리콜, 또는 치환 또는 비치환된 부탄디올 등으로부터 유래될 수 있는 알킬렌기일 수 있고, 예를 들면, 에틸렌기, 프로필렌기 또는 부틸렌기일 수 있다.

[0070] 일 구체예에서, 상기 화학식 2에서 X는 치환 또는 비치환된 사이클로hex산 디올, 치환 또는 비치환된 사이클로hex산 디메탄올, 또는 치환 또는 비치환된 테트라메틸사이클로부탄 디올로부터 유래될 수 있는 사이클로알킬렌기일 수 있고, 예를 들면, 하기 화학식 2i 내지 2k로 나타낼 수 있다.

[0071] [화학식 2i]



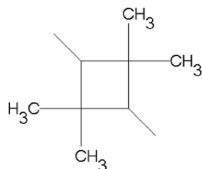
[0072]

[0073] [화학식 2j]



[0074]

[0075] [화학식 2k]



[0076]

[0077] 일 구체예에서, 상기 화학식 2으로 표시되는 디올 성분은 방향족 디올, 지방족 디올, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지환족 디올, 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 지방족 디올(특히 바 이오 매스 유래의 지방족 디올)일 수 있다.

[0078] 상기 방향족 디올로는 예를 들면, 할로겐 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아틸기, 니트로기 또는 카르복실기로 치환되거나 비치환된, 비스페놀(예를 들면, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 TMC 등), 레소시놀, 히드로퀴논, 비페놀, 나프탈렌 디올 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 바람직하게는 할로겐 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아틸기, 니트로기 또는 카르복실기로 치환되거나 비치환된, 비스페놀 A를 사용할 수 있다.

[0079] 상기 지방족 디올로는 예를 들면, 할로겐 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아틸기, 니트로기 또는 카르복실기로 치환되거나 비치환된, 탄소수 2 내지 15의 지방족 디올, 보다 구체적으로 탄소수 2 내지 10의 지방족 디올일 수 있고, 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로판 디올(1,2-프로판 디올 및 1,3-프로판 디올 등), 부탄 디올(1,2-부탄 디올, 1,3-부탄 디올 및 1,4-부탄 디올 등), 펜탄 디올(1,2-펜탄 디올, 1,3-펜탄 디올, 1,4-펜탄 디올 및 1,5-펜탄 디올 등), hexan 디올(1,2-hexan 디올, 1,3-hexan 디올, 1,4-hexan 디올, 1,5-hexan 디올 및 1,6-hexan 디올 등), 네오펜틸 글리콜, 2,2-디메틸-1,3-프로판 디올, 2-에틸-2-t-부틸-1,3-프로판 디올, 2,2,4-트리메틸-1,6-hexan 디올 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 보다

구체적으로는 부탄 디올일 수 있다.

- [0080] 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 지환족 디올로는 예를 들면, 할로젠 원자, 알킬기, 사이클로알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아틸기, 니트로기 또는 카르복실기로 치환되거나 비치환된, 사이클로hex산 디올(1,2-사이클로hex산 디올, 1,3-사이클로hex산 디올 및 1,4-사이클로hex산 디올 등), 사이클로hex산 디메탄올(1,2-사이클로hex산 디메탄올, 1,3-사이클로hex산 디메탄올 및 1,4-사이클로hex산 디메탄올 등), 테트라메틸사이클로부탄 디올, 트리시클로데칸디메탄올, 아다만탄디올 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 보다 구체적으로는 사이클로hex산 디올일 수 있다.
- [0081] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지는 디카르복실 성분으로부터 유래된 반복단위; 및 디올 성분으로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 생분해성 폴리에스테르 수지로서, 상기 디카르복실 성분이 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 지방족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%; 및 방향족 디카르복실 화합물 30 내지 70 몰%를 포함하고, 상기 지방족 디카르복실 성분이 아디프산 또는 이의 에스테르를 포함하며, 상기 디올 성분이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 무수당 알코올 0.1 내지 23 몰% 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 0.1 내지 30 몰%를 포함하고, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 디올 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 5 내지 53 몰%일 수 있다.
- [0082] 보다 구체적으로, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 디카르복실 성분에 포함되는 지방족 디카르복실 화합물의 함량은 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 30 몰% 이상, 35 몰% 이상, 40 몰% 이상, 45 몰% 이상 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 70 몰% 이하, 65 몰% 이하, 60 몰% 이하, 55 몰% 이하 또는 50 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 30 내지 70 몰%, 40 내지 65 몰% 또는 50 내지 60 몰%일 수 있다. 상기 지방족 디카르복실 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지의 유리전이온도가 저하되고, 내열성이 열악해질 수 있다.
- [0083] 또한, 상기 디카르복실 성분에 포함되는 방향족 디카르복실 화합물의 함량은 상기 디카르복실 성분의 전체 100 몰% 기준으로, 30 몰% 이상, 35 몰% 이상, 40 몰% 이상, 45 몰% 이상 또는 50 몰% 이상일 수 있고, 70 몰% 이하, 65 몰% 이하, 60 몰% 이하, 55 몰% 이하 또는 50 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 30 내지 70 몰%, 40 내지 65 몰% 또는 50 내지 60 몰%일 수 있다. 상기 방향족 디카르복실 화합물의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우, 폴리에스테르 수지의 생분해성이 저하되고, 기계적 물성(예를 들어, 신율)이 열악해질 수 있다.
- [0084] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 무수당 알코올은 유리전이온도를 상승시켜 내열성을 개선하면서도, 수지 내의 분자쇄의 구조적 규칙성을 교란하여 생분해성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0085] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 반복단위로서 포함되는 무수당 알코올의 함량은 전체 디올 성분 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상, 1 몰% 이상, 3 몰% 이상, 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상 또는 12 몰% 이상일 수 있으며, 23 몰% 이하, 20 몰% 이하, 19 몰% 이하, 18 몰% 이하, 15 몰% 이하, 12 몰% 이하, 10 몰% 이하 또는 8 몰% 이하일 수 있고, 예를 들어 0.1 내지 23 몰%, 0.1 내지 20 몰%, 0.5 내지 20 몰% 또는 0.5 내지 19 몰%일 수 있다. 무수당 알코올의 함량이 상기 수준 미만일 경우에는, 수지의 내열성 및 생분해성 개선 효과가 미미할 수 있고, 상기 수준을 초과하면 반응성이 낮아 반응 속도가 현저히 느려지고 이에 따라 고분자량의 수지를 제조할 수 없고, 수지의 색상이 저하되고, 기계적 물성이 열악해질 수 있다.
- [0086] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 수지 내의 무수당 알코올-알킬렌 글리콜은 색가를 개선할 수 있고, 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 수지 내의 분자쇄의 구조적 규칙성을 교란하여 생분해성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0087] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 반복단위로서 포함되는 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 함량은 전체 디올 성분 100몰%에 대하여 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상, 1 몰% 이상, 3 몰% 이상, 4 몰% 이상, 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상, 15 몰% 이상 또는 20 몰% 이상일 수 있고, 30 몰% 이하, 28 몰% 이하, 25 몰% 이하, 22 몰% 이하, 20 몰% 이하, 16 몰% 이하, 15 몰% 이하, 12 몰% 이하 또는 10 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 30몰%, 3 내지 30 몰% 또는 4 내지 28 몰%일 수 있다. 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 함량이 상기 수준 미만일 경우에는 수지의 색가, 기계적 물성 및 생분해성 개선 효과가 미비해 질 수 있고, 상기 수준을 초과하면 용점이 급격하게 낮아지고 반응성이 낮아 반응 속도가 현저히 느려지고, 이에 따라 고분자량의 수지를 제조할 수 없으며, 수지의 색상이 저하되고 내열성이 열악해질 수 있다.
- [0088] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 반복단위로서 포함되는 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량은 전체 디올 성분 100 몰%에 대하여 5 몰% 이상, 8 몰% 이상, 10 몰% 이상, 12 몰%

이상, 15 몰% 이상, 20 몰% 이상, 25 몰% 이상, 28 몰% 이상 또는 30 몰% 이상일 수 있고, 53 몰% 이하, 50 몰% 이하, 47 몰% 이하, 45 몰% 이하, 40 몰% 이하, 35 몰% 이하, 31 몰% 이하, 30 몰% 이하, 28 몰% 이하, 25 몰% 이하 또는 20 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 5 내지 53 몰%, 5 내지 50 몰%, 5 내지 47 몰%, 8 내지 45 몰% 또는 10 내지 40 몰%일 수 있다. 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜의 합계 함량이 상기 수준 미만일 경우에는 수지의 생분해성 개선 효과가 미미해질 수 있고, 상기 수준을 초과하면 용점이 급격하게 낮아지고 반응성이 낮아져 목표로 하는 수지의 분자량에 도달하기 어렵고, 수지의 색상 및 내열성이 저하될 수 있다.

[0089] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 내에 반복단위로서, 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외에 추가의 디올 성분(예컨대, 지방족 디올)이 포함되는 경우, 그 함량은 디올 성분 전체 100 몰% 기준으로, 47 몰% 이상, 50 몰% 이상, 53 몰% 이상, 55 몰% 이상, 60 몰% 이상, 65 몰% 이상 또는 70 몰% 이상일 수 있고, 95 몰% 이하, 90 몰% 이하, 88 몰% 이하, 85 몰% 이하, 80 몰% 이하, 75 몰% 이하 또는 70 몰% 이하일 수 있으며, 예를 들어 47 내지 95 몰%, 50 내지 95 몰%, 53 내지 95 몰%, 55 내지 92 몰% 또는 60 내지 90 몰%일 수 있다. 상기 무수당 알코올 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜 이외의 추가의 디올 성분(예를 들면, 지방족 디올, 구체적으로 바이오매스 유래의 지방족 디올)을 상기 수준으로 사용함으로써, 생분해성 폴리에스테르 수지의 내열성을 우수하게 유지하고, 바이오 매스 유래 성분의 함량을 향상시켜 친환경 제품 용도로 적용하기 용이하면서도, 특히 기계적 물성(예를 들어, 신율 등)을 추가적으로 향상시킬 수 있다.

[0090] 일 구체예에서, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체의 고유 점도(IV)는 0.8 초과, 0.85 이상 또는 0.9 이상일 수 있고, 1.3 미만, 1.25 이하 또는 1.2 이하일 수 있으며, 예를 들어 0.8 초과 내지 1.3 미만, 0.85 내지 1.25 또는 0.9 내지 1.2일 수 있다. 상기 고유 점도(IV)는, 생분해성 폴리에스테르 복합체를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물(중량비=50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35 °C에서 측정할 수 있다.

[0091] 일 구체예에서, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체는 고유점도 변화율이 낮아 내열성이 우수하다. 고유점도 변화율은, 예를 들어 생분해성 폴리에스테르 복합체를 펠렛 형태로 제조한 후, 생분해성 폴리에스테르 복합체 펠렛 1g을 알루미늄 접시에 놓고, 65°C의 오븐에서 72 시간 동안 방치 후에 다시 꺼내어 상온에서 열이력을 제거한 후 고유점도를 측정하여 초기 고유점도 대비 변화율을 계산할 수 있으며, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체의 고유점도 변화율이 30% 미만일 수 있고, 바람직하게는 20% 미만일 수 있다. 상기 생분해성 폴리에스테르 복합체의 고유점도 변화율이 낮을수록 열에 의한 변성이 적다는 것을 의미하며, 즉 내열성이 우수함을 의미한다.

[0092] 일 구체예에서, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체는 신율이 높아 기계적 물성이 우수하다. 상기 생분해성 폴리에스테르 수지의 신율 측정은 예를 들면, ASTM D638에 의거하여 측정될 수 있다.

[0093] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체는 색상이 우수하고, 황변의 발생이 적다. 상기 생분해성 폴리에스테르 복합체의 색상의 우수함을 확인하기 위하여, 예를 들면, Nippon denshoku사의 ZE 6000을 이용하여 Color-b값을 측정할 수 있고, 상기 측정된 color-b값이 낮을수록 황변 발생이 적어, 색상이 우수함을 의미한다.

[0094] 일 구체예에서, 상기 디카르복실 성분에 대한 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1 미만이면, 중합 반응 시 미반응 디카르복실 성분이 잔류하여 생분해성 폴리에스테르 복합체의 기계적 물성 및 색상이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 중합 반응 속도가 너무 느려서 생분해성 폴리에스테르 복합체의 생산성이 저하될 우려가 있다.

[0095] 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체는, 기존의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 대비, 특히 나노 재료(예를 들면, 나노 셀룰로오스 등)를 물 등에 분산하지 않고 고체상의 결정 또는 분말(powder) 형태로 직접 사용한 복합체 대비, 현저히 향상된 기계적 물성(예를 들면, 인장 강도, 인장 모듈러스 및 신율 등)를 나타내고, 나노 재료가 복합체 내에 균일하게 분산되어 균일한 물성을 갖는다.

[0096] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체는 24 MPa를 초과하는 인장 강도를 나타낼 수 있다.

[0097] 상기 인장 강도는, 예컨대, ASTM D638에 의거하여 만능 시험기(UTM)를 이용하여 측정된 값일 수 있다.

[0098] 또한, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체는, 매트릭스 수지 내부에 나노 재료가 균일하게 분산되어 있어, 기존의 수지 복합체 대비 물성(특히, 인장 강도)을 균일하게 유지할 수 있다.

- [0099] 일 구체예에서, 본 발명의 폴리에스테르 복합체는 3 MPa 이하의 인장 강도 표준 편차를 나타낼 수 있다.
- [0100] 보다 구체적으로, 상기 인장 강도의 표준 편차는 2.5 Mpa 이하, 2.0 MPa 이하, 1.5 MPa 이하, 1.3 MPa 이하, 1.0 MPa 이하, 0.95 MPa 이하, 또는 0.89 MPa 이하일 수 있다.
- [0101] 상기 인장 강도 표준 편차는, 예컨대, ASTM D638에 의거하여 만능 시험기(UTM)를 이용하여 5개의 시편에 대하여 측정된 값들의 표준 편차일 수 있다.
- [0102] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 나노 재료가 그 내부에 분산된 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분을 중합 반응시키는 단계를 포함하며, 여기서 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는 나노 재료를 수분산액 상태로 무수당 알코올에 도입하여 얻어진 것인, 생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법이 제공된다.
- [0103] 일 구체예에서, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체는, 상기 나노 재료를 수분산액 상태(예컨대, 나노 재료가 0.1 내지 5 중량% 농도로 물에 분산된 상태)로 무수당 알코올에 투입하고 균일하게 혼합하며, 무수당 알코올의 용점 이상의 온도(예를 들면, 80℃ 이상의 온도)에서 진공을 걸어 수분을 제거하면서 용융시킨 후, 용융된 혼합물을 상온으로 냉각시킴으로써 얻어지는 상온 고체 분산체일 수 있다.
- [0104] 상기 제조 방법에서 사용되는 나노 재료, 무수당 알코올, 무수당 알코올-알킬렌 글리콜, 디카르복실 성분, 및 추가로 사용 가능한 디올 성분에 대해서는 앞서 설명한 바와 같다. 또한, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 및 그 제조 방법에 대해서도 앞서 설명한 바와 같다.
- [0105] 일 구체예에서, 상기 생분해성 폴리에스테르 복합체의 제조 방법은, (1) 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키는 단계; 및 (2) 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물을 중축합 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0106] 일 구체예에서, 상기 (1) 단계에서는, 상기 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 포함하는 디올 성분과 디카르복실 성분을, 디카르복실 성분에 대한 상기 디올 성분의 반응 몰비(디올 성분의 총 몰수/디카르복실 성분의 총 몰수)가 1.0 내지 1.5가 되도록 반응기에 투입한 다음, 150 내지 250℃(보다 구체적으로는 200 내지 250℃ 또는 200 내지 240℃)의 온도 및 0.1 내지 3.0 kgf/cm²(보다 구체적으로는 0.2 내지 2.0 kgf/cm²)의 압력 조건(감압 조건)에서 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응이 수행될 수 있다.
- [0107] 상기 에스테르화 반응 시간 또는 에스테르 교환 반응 시간은 통상 1 내지 5시간, 보다 구체적으로는 3 내지 4시간 정도이며, 반응 온도 및 압력, 디카르복실 성분 대비 디올 성분의 반응 몰비에 따라 달라질 수 있다.
- [0108] 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응(상기 (1) 단계)에는 촉매가 반드시 필요하지는 않으나, 반응 시간 단축을 위하여 촉매를 사용할 수도 있다. 상기 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응(상기 (1) 단계)은 배치(Batch)식 또는 연속식으로 수행될 수 있고, 각각의 반응 원료는 별도로 투입될 수 있다.
- [0109] 일 구체예에서, 상기 (2) 단계에서는, 상기 (1) 단계에서 얻어진 반응 생성물의 중축합 반응이 수행된다.
- [0110] 상기 중축합 반응의 개시 전에, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 반응 생성물에 중축합 촉매 및 안정제 등을 첨가할 수 있다. 상기 중축합 촉매로는, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 중축합 촉매를 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들면, 티타늄계 화합물, 게르마늄계 화합물, 안티몬계 화합물, 알루미늄계 화합물 및 주석계 화합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 중축합 반응에 첨가되는 상기 안정제로는, 일반적으로 인계 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면 인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 중축합 반응은 200 내지 280℃(보다 구체적으로는 210 내지 260℃ 또는 220 내지 240℃)의 온도 및 500 내지 0.1 mmHg의 감압 조건에서 수행된다. 상기 감압 조건은 중축합 반응의 부산물을 제거하기 위한 것이다.
- [0112] 일 구체예에서, 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체는 (a) (i) 아디프산과 디메틸테레프탈레이트 및 아디프산 이외의 지방족 디카르복실 화합물을 포함하는 디카르복실 성분; 및 (ii) 무수당 알코올의 고체 분산체 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜과 필요에 따라, 다른 지방족 디올을 포함하는 디올 성분을 포함하는 중합 반응물을, 상압 또는 0.1 내지 3.0 kgf/cm²의 가압 압력 및 150 내지 250℃의 온도에서 1 내지 5시간의 평균 체류시간 동안 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시킨다. (b) 다음으로, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응 생성물을 500 내지 0.1 mmHg의 감압 조건 및 200 내지 280℃의 온도에서 1 내지 10시간의 평균 체류시간 동안 중축합 반응시켜, 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 복합체를 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 중

축합 반응의 최종 도달 진공도는 1.0 mmHg 이하이고, 상기 에스테르화 또는 에스테르 교환 반응은 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[0113] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체를 포함하는 성형품이 제공된다.

[0114] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체는 나노 재료가 복합체 내에 균일하게 분산되어 있어 균일한 물성(특히, 인장 강도, 인장 모듈러스 및 신율 등)을 가질 수 있어, 이를 이용한 성형품은 물성이 우수할 뿐만 아니라, 균일하여 제품 적용 시에 불량율이 매우 낮아질 수 있다.

[0115] 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체를 성형하여 성형품으로 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 플라스틱 성형 분야에서 일반적으로 사용되는 방법을 사용하여 성형품을 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 성형품은 본 발명의 생분해성 폴리에스테르 복합체를 압출 또는 사출 성형하여 제조될 수 있다.

[0116] 이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0117] **[실시예]**

[0118] **[나노 셀룰로오스를 포함하는 고체 분산체의 제조]**

[0119] **<나노 셀룰로오스 섬유(Nanocellulose fiber(NCF))와 무수당 알코올을 포함하는 분산체>**

[0120] 제조예 A1: 나노 셀룰로오스 섬유를 1 중량%로 포함하는 분산체 제조

[0121] 로터리 농축기에 이소소르비드(NOVASORB®삼양사(제)) 99g과 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액(KB101, ㈜아시아 나노셀룰로오스(제)) 100g을 투입하고, 균일하게 혼합하였다. 그 후, 이소소르비드의 용점 이상인 80℃의 온도 조건 하에서, 진공을 걸어 수분을 제거하면서 상기 혼합물을 용융시켰다. 이어서 상기 용융된 혼합물을 상온으로 냉각시켜, 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 1 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.

[0122] 제조예 A2: 나노 셀룰로오스 섬유를 3 중량%로 포함하는 분산체 제조

[0123] 이소소르비드의 함량을 99g에서 97g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액의 함량을 100g에서 300g으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 3 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.

[0124] 제조예 A3: 나노 셀룰로오스 섬유를 5 중량%로 포함하는 분산체 제조

[0125] 이소소르비드의 함량을 99g에서 95g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액의 함량을 100g에서 500g으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 5 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.

[0126] 제조예 A4: 나노 셀룰로오스 섬유를 10 중량%로 포함하는 분산체 제조

[0127] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액의 함량을 100g에서 1,000g으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 10 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.

[0128] **<나노 셀룰로오스 결정(Nanocellulose crystal(NCC))과 무수당 알코올을 포함하는 분산체>**

[0129] 제조예 B1: 나노 셀룰로오스 결정을 1 중량%로 포함하는 분산체 제조

[0130] 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액(KB101, ㈜아시아 나노셀룰로오스(제)) 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액(CelluForce(제)) 100g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 1 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.

[0131] 제조예 B2: 나노 셀룰로오스 결정을 3 중량%로 포함하는 분산체 제조

- [0132] 이소소르비드의 함량을 99g에서 97g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 300g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 3 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.
- [0133] 제조예 B3: 나노 셀룰로오스 결정을 5 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0134] 이소소르비드의 함량을 99g에서 95g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 500g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 5 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.
- [0135] 제조예 B4: 나노 셀룰로오스 결정을 10 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0136] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 1,000g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 10 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.
- [0137] **<나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물과 무수당 알코올을 포함하는 분산체>**
- [0138] 제조예 C1: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 1 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0139] 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 50g 및 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 50g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 1 중량%를 포함하였다.
- [0140] 제조예 C2: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 3 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0141] 이소소르비드의 함량을 99g에서 97g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 150g 및 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 150g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 3 중량%를 포함하였다.
- [0142] 제조예 C3: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 5 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0143] 이소소르비드의 함량을 99g에서 95g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 250g 및 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 250g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 5 중량%를 포함하였다.
- [0144] 제조예 C4: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 10 중량%로 포함하는 분산체 제조
- [0145] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 100g을 대신하여 나노 셀룰로오스 섬유가 1 중량%로 분산된 수용액 500g 및 나노 셀룰로오스 결정이 1 중량%로 분산된 수용액 500g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 제조예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(고체 분산체)를 제조하였다. 상기 고체 분산체는, 고체 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 10 중량%를 포함하였다.
- [0146] **[무수당 알코올-알킬렌 글리콜(무수당 알코올의 알킬렌 옥사이드 부가물)의 제조]**
- [0147] 제조예 D1: 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)의 제조
- [0148] 이소소르비드 73.1g(0.5 몰), 에틸렌 옥사이드 110g(2.5 몰) 및 촉매로서의 수산화나트륨 0.2g을, 질소 가스관 및 냉각 장치가 설치된 컬럼, 교반기, 온도계 및 히터를 구비하고 가압이 가능한 반응 장치에 넣고 서서히 승온시켰다. 120℃ 내지 160℃의 온도에서 2시간 내지 4시간 동안 유지하면서 반응시켜 이소소르비드 양 말단의 히드

록시기의 수소가 히드록시에틸기로 치환된 형태인 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5몰 부가물)을 제조하였다.

- [0149] **[나노 셀룰로오스를 포함하는 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체]**
- [0150] <나노 셀룰로오스 섬유와 무수당 알코올을 포함하는 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가>
- [0151] 실시예 A1: 제조예 A1의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0152] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 산 성분(디메틸테레프탈레이트, DMT)을 기준으로 750 ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 208℃까지 승온시켜 에스테르화 반응을 진행하였으며, 부산물로 생성되는 물과 알코올을 제거하였다. 부산물인 알코올이 계외로 알코올의 이론적 발생량 대비 80% 유출되었을 때, 축중합 촉매를 산 성분(DMT)을 기준으로 550 ppm을 첨가하여 238℃까지 온도를 승온시키면서 반응계의 압력을 1 mmHg까지 서서히 감압하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다.
- [0153] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정하기 위해 상기 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 50g을 클로로포름 1L에 용해시키고, 잔류 결정 성분을 여과한 후, 이를 진공 오븐에서 24시간 가량 건조시키고, 그 무게를 측정된 결과 0.1g이었다. 이를 통해 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량은 0.20 중량%로 계산되었다.
- [0154] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 이용하여 ASTM D638에 따라 동일한 인장 시편 5개를 제조하였고, 상기 5개의 인장 시편에 대해 만능 시험기(UTM)를 이용하여 인장 강도를 측정하였으며, 그 결과 평균 인장강도가 39.4 MPa이었다.
- [0155] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0156] 실시예 A2: 제조예 A2의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0157] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정된 결과, 0.60 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 41.6 MPa이었다.
- [0158] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0159] 실시예 A3: 제조예 A3의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0160] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정된 결과, 0.87 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 41.6 MPa이었다.
- [0161] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0162] 실시예 A4: 제조예 A4의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0163] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정된 결과, 1.0 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 44.4 MPa이었다.
- [0164] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [0165] <나노 셀룰로오스 결정과 무수당 알코올을 포함하는 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가>
- [0166] 실시예 B1: 제조예 B1의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0167] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.20 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 39.2 MPa이었다.
- [0168] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0169] 실시예 B2: 제조예 B2의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0170] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.45 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 38.4 MPa이었다.
- [0171] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0172] 실시예 B3: 제조예 B3의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0173] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.75 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 39.4 MPa이었다.
- [0174] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0175] 실시예 B4: 제조예 B4의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0176] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 1.25 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 46.2 MPa이었다.
- [0177] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0178] <나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물과 무수당 알코올을 포함하는 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가>
- [0179] 실시예 C1: 제조예 C1의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0180] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.20 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 40.2 MPa이었다.
- [0181] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [0182] 실시예 C2: 제조예 C2의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0183] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.45 중량% 이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 39.4 MPa이었다.
- [0184] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0185] 실시예 C3: 제조예 C3의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0186] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.57 중량% 이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 40.2 MPa이었다.
- [0187] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0188] 실시예 C4: 제조예 C4의 고체 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조
- [0189] 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 1에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 조건으로 중합하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 2.0 중량% 이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 46.4 MPa이었다.
- [0190] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0191] [표 1]

구분		실시예											
		A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
디카르복실 화합물	DMT(몰%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	AA(몰%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
디올	1,4-BDO(몰%)	50	50	55	70	50	60	60	65	50	60	67	50
	ISB-EO(몰%)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
고체 분산체	제조예 A1(몰%)	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예 A2(몰%)	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예 A3(몰%)	-	-	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예 A4(몰%)	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	제조예 B1(몰%)	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-
	제조예 B2(몰%)	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
	제조예 B3(몰%)	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-
	제조예 B4(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-
	제조예 C1(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-
	제조예 C2(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-
	제조예 C3(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23	-
제조예 C4(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40	
복합체 내 나노입자 함량(중량%)		0.2	0.6	0.87	1	0.2	0.45	0.75	1.25	0.2	0.45	0.57	2
물성	고유점도(dL/g)	0.94	1.11	1.11	1.16	0.97	1.04	0.98	1.12	1.08	1.05	1.02	1.16
	인장강도(MPa)	39.4	41.6	41.6	44.4	39.2	38.4	39.4	46.2	40.2	39.4	40.2	46.4

DMT: 디메틸테레프탈레이트
 AA: 아디프산
 1,4-BDO: 1,4-부탄디올
 ISB-EO: 제조예 D1 에서 수득된 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5 몰 부가물)

[0192]

[0193] [비교예]

[0194] 비교예 A1: 나노 셀룰로오스 입자가 분산되지 않은 무수당 알코올을 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 제조 및 물성 평가

[0195] 제조예 A1에서 제조된 고상 분산체 100g을 대신하여 순수한 이소소르비드(NOVASORB®삼양사(제)) 100g을 사용하고, 이소소르비드-에틸렌 글리콜을 사용하지 않으며, 1,4-부탄디올의 함량을 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지를 수득하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 21.0 MPa 이었다.

[0196] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0197] 나노 셀룰로오스 입자를 함유하지 않는 비교예 A1의 생분해성 폴리에스테르 수지는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.

[0198] 비교예 A2: 나노 셀룰로오스 입자가 분산되지 않은 무수당 알코올과 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 제조 및 물성 평가

[0199] 제조예 A1에서 제조된 고상 분산체 100g을 대신하여 순수한 이소소르비드(NOVASORB®삼양사(제)) 100g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지를 수득하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 20.0 MPa 이었다.

[0200] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0201] 나노 셀룰로오스 입자를 함유하지 않는 비교예 A2의 생분해성 폴리에스테르 수지는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우

낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.

- [0202] 비교예 B1: 나노 셀룰로오스 섬유 분말을 1 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0203] 70℃의 오븐에서 이소소르비드(NOVASORB®삼양사(제)) 99g을 가열하여 용융된 이소소르비드 99g을 얻었다. 상기 용융된 이소소르비드 99g에 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 1g을 직접 투입하고, 교반하여 용융된 이소소르비드 내에 나노 셀룰로오스 섬유를 분산시켰다. 그 후 동일 온도에서 초음파 발생기(sonicator)를 이용하여 1시간 가량 더 분산시켜, 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 제조하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 1 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.
- [0204] 그 후 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 산 성분(디메틸테레프탈레이트, DMT)을 기준으로 750 ppm의 티타늄계 촉매를 첨가한 후, 온도를 208℃까지 승온시켜 에스테르화 반응을 진행하였으며, 부산물로 생성되는 물과 알코올을 제거하였다. 부산물인 알코올이 계외로 알코올의 이론적 발생량 대비 80% 유출되었을 때, 축합 촉매를 산 성분(DMT)을 기준으로 550ppm을 첨가하여 238℃까지 온도를 승온시키면서 반응계의 압력을 1 mmHg까지 서서히 감압하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정 한 결과, 0.20 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정 한 결과, 22.0 MPa이었다.
- [0205] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0206] 비교예 B1의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.
- [0207] 비교예 B2: 나노 셀룰로오스 섬유 분말을 10 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0208] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 1g에서 10g으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 비교예 B1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유가 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 수득하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 10 중량%의 나노 셀룰로오스 섬유를 포함하였다.
- [0209] 그 후 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유의 함량을 측정 한 결과, 1.0 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정 한 결과, 20.6 MPa이었다.
- [0210] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0211] 비교예 B2의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.
- [0212] 비교예 B3: 나노 셀룰로오스 결정을 1 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0213] 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 1g을 대신하여 분말 형태의 나노 셀룰로오스 결정 1g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 B1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 수득하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 1 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.
- [0214] 그 후 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해

성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 0.20 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 20.6 MPa이었다.

- [0215] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0216] 비교예 B3의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.
- [0217] 비교예 B4: 나노 셀룰로오스 결정을 10 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0218] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 1g을 대신하여 분말 형태의 나노 셀룰로오스 결정 10g을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 B1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 수득하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 10 중량%의 나노 셀룰로오스 결정을 포함하였다.
- [0219] 그 후 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 결정의 함량을 측정된 결과, 1.25 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 21.8 MPa이었다.
- [0220] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0221] 비교예 B4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.
- [0222] 비교예 B5: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 1 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0223] 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 1g을 대신하여 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 0.5g 및 분말 형태의 나노 셀룰로오스 결정 0.5g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 비교예 B1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 수득하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 1 중량%를 포함하였다.
- [0224] 그 후 5L의 용융 축합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 함량을 측정된 결과, 0.20 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 19.8 MPa이었다.
- [0225] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [0226] 비교예 B5의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.
- [0227] 비교예 B6: 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물을 10 중량%로 포함하는 용융 분산체를 이용한 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 제조 및 물성 평가
- [0228] 이소소르비드의 함량을 99g에서 90g으로 변경하고, 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 1g을 대신하여 분말 형태의 나노 셀룰로오스 섬유 5g 및 분말 형태의 나노 셀룰로오스 결정 5g의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 상

기 비교예 B1과 동일한 방법으로 수행하여 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정이 분산된 이소소르비드(액상의 용융 분산체)를 수득하였다. 상기 용융 분산체는, 용융 분산체 총 중량을 기준으로, 나노 셀룰로오스 섬유와 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 10 중량%를 포함하였다.

[0229] 그 후 5L의 용융 촉합 반응기에 하기 표 2에 나타난 조성의 반응물을 넣고, 실시예 A1과 동일한 방법으로 수행하여 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 제조하였다. 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 섬유 및 나노 셀룰로오스 결정의 혼합물 함량을 측정된 결과, 2.0 중량%이었고, 상기 실시예 A1과 동일한 방법으로 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 평균 인장 강도를 측정된 결과, 23.4 MPa이었다.

[0230] 상기 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체에 대하여 물성 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0231] 비교예 B6의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 평균 인장강도가 매우 낮아, 기계적 물성이 열악함을 확인할 수 있었다.

[0232] [표 2]

구분		비교예							
		A1	A2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
디카르복실 화합물	DMT(몰%)	50	50	50	50	50	50	50	50
	AA(몰%)	50	50	50	50	50	50	50	50
디올	1,4-BDO(몰%)	60	50	50	70	50	65	50	50
	ISB-EO(몰%)	0	10	10	10	10	10	10	10
	ISB(몰%)	40	40	-	-	-	-	-	-
액상 분산체	비교예 B1(몰%)	-	-	40	-	-	-	-	-
	비교예 B2(몰%)	-	-	-	20	-	-	-	-
	비교예 B3(몰%)	-	-	-	-	40	-	-	-
	비교예 B4(몰%)	-	-	-	-	-	25	-	-
	비교예 B5(몰%)	-	-	-	-	-	-	40	-
	비교예 B6(몰%)	-	-	-	-	-	-	-	40
	복합체 내 나노입자 함량(중량%)	-	-	0.20	1.0	0.20	1.25	0.20	2.0
물성	고유점도(dL/g)	0.6	1	1.1	1.2	1	1.1	1.03	1.12
	인장강도(MPa)	21.0	20.0	22.0	20.6	20.6	21.8	19.8	23.4

DMT: 디메틸테레프탈레이트
 AA: 아디프산
 1,4-BDO; 1,4-부탄디올
 ISB-EO: 제조예 D1 에서 수득된 이소소르비드-에틸렌 글리콜(이소소르비드의 에틸렌 옥사이드 5 몰 부가물)
 ISB: 이소소르비드

[0233]

[0234] <생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내의 나노 셀룰로오스 입자의 분산 균일성 평가>

[0235] 상기의 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4와 비교예 B1 내지 B6에서 수득된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 각각의 5개의 인장 시편에 대한 인장강도, 그리고 이들의 평균 값과 표준 편차를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다.

[0236] [표 3]

실시에	인장 강도(MPa)						
	시편 1	시편 2	시편 3	시편 4	시편 5	평균	표준편차
A1	38	40	39	40	40	39.4	0.89
A2	41	42	42	42	41	41.6	0.55
A3	42	42	42	40	42	41.6	0.89
A4	45	44	44	44	45	44.4	0.55
B1	40	40	39	39	38	39.2	0.84
B2	38	38	39	38	39	38.4	0.55
B3	40	40	38	39	40	39.4	0.89
B4	46	47	47	46	45	46.2	0.84
C1	40	40	40	41	40	40.2	0.45
C2	40	39	39	39	40	39.4	0.55
C3	41	40	40	40	40	40.2	0.45
C4	47	46	46	47	46	46.4	0.55

비교예	인장 강도(MPa)						
	시편 1	시편 2	시편 3	시편 4	시편 5	평균	표준편차
B1	23	18	25	19	25	22	3.32
B2	24	20	15	28	16	20.6	5.46
B3	21	15	22	19	26	20.6	4.04
B4	22	16	29	23	19	21.8	4.87
B5	21	19	24	21	14	19.8	3.70
B6	24	30	18	30	15	23.4	6.84

[0237]

[0238] **[물성 평가]**

[0239] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 물성 평가는 다음과 같이 진행하였다.

[0240] (1) 고유 점도(IV): 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체를 페놀과 테트라클로로에탄의 혼합물(중량비 = 50:50)에 녹여 0.5 중량% 용액을 제조한 후, 우베로드 점도계를 이용하여 35℃에서 고유 점도를 측정하였다.

[0241] (2) 인장 강도: ASTM D638에 의거하여, 만능 시험기 (UTM)를 이용하여 인장 강도를 측정하였다.

[0242] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체는 나노 셀룰로오스 입자를 함유한 수분산액을 무수당 알코올에 분산시켜 제조된 고체 분산체를 이용함으로써, 나노 셀룰로오스 입자를 포함하지 않는 생분해성 폴리에스테르 수지(비교예 A1 및 A2)와 대비하여, 기계적 물성(인장 강도)이 현저하게 향상되었다.

[0243] 특히 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 각각의 인장 시편 5개의 인장 강도의 평균 및 표준 편차를 측정된 결과, 인장 시편 5개의 인장 강도의 표준 편차 범위가 0.89 MPa 이하의 범위로 5개의 인장 시편의 인장 강도가 서로 동등 수준으로 인장 강도 편차가 낮았다. 이로부터 본 발명에 따른 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내에 나노 셀룰로오스 입자가 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

[0244] 이에 반해, 비교예 A1의 생분해성 폴리에스테르 수지는 나노 셀룰로오스 입자 및 무수당 알코올-알킬렌 글리콜을 함유하지 않아서, 분자량이 저하되었고, 기계적 물성 또한 본 발명에 따른 실시예의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 대비하여 현저하게 열악하였고, 비교예 A2의 생분해성 폴리에스테르 수지는 나노 셀룰로오스 입자를 함유하지 않아서, 기계적 물성이 본 발명에 따른 실시예의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 대비하여 현저하게 열악하였다.

[0245] 또한 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따르지 않는 비교예 B1 내지 B6의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 경우, 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내에 나노 셀룰로오스 입자가 균일하게 분산되어 있지 않아, 측정되는 인장 시편에 따라 인장 강도의 편차가 크게 나타났다.

[0246] 구체적으로, 비교예 B1 내지 B6의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 각각의 인장 시편 5개의 인장 강도의 평

균 및 표준 편차를 측정한 결과, 인장 시편 5개의 인장 강도의 표준 편차 범위가 3.32 MPa 내지 6.84 MPa로 인장 강도의 편차가 매우 컸으며, 이는 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체 내에 나노 셀룰로오스 입자가 불균일하게 분산되어 있음을 나타내었다.

[0247]

상기와 같이, 본 발명에 따른 실시예 A1 내지 A4, B1 내지 B4, 및 C1 내지 C4의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 경우, 나노 셀룰로오스 입자가 상기 복합체 내에 균일하게 분산되어 있어, 인장 강도가 높게 구현되고, 균일한 물성을 나타내었으나, 본 발명에 따르지 않은 비교예 B1 내지 B6의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체의 경우, 나노 셀룰로오스 입자가 상기 복합체 내에 균일하게 분산되어 있지 않아, 본 발명에 따른 실시예의 생분해성 폴리에스테르 수지 복합체와 비교하여, 상대적으로 열악한 인장 강도가 구현되었고, 균일하지 않은 물성을 나타내었다.